

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 01 DEC 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 44 332.0

Anmeldetag:

24. September 2003

Anmelder/Inhaber:Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische
Glühlampen mbH, 81543 München/DE;
Osram Opto Semiconductors GmbH,
93049 Regensburg/DE**Bezeichnung:**Hocheffizientes Beleuchtungssystem auf LED-Basis
mit verbesserter Farbwiedergabe**IPC:**

H 01 L, H 05 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 09. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag**BEST AVAILABLE COPY**

Klostermeyer

11902.110279 5520 vom 24.3.2003



Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH., München

Hocheffizientes Beleuchtungssystem auf LED-Basis mit verbesserter Farbwiedergabe

Technisches Gebiet

Diese Anmeldung steht in engem Zusammenhang mit folgenden Anmeldungen:

2003P14657, 2003P14654, und 2003P14656.

Die Erfindung geht aus von einem hocheffizienten Beleuchtungssystem auf LED-Basis mit verbesserter Farbwiedergabe. Es handelt sich dabei insbesondere um
5 Lumineszenzkonversions-LEDs, die insbesondere voll durchstimmbar sind.

Stand der Technik

Ein Konzept für ein hocheffizientes Beleuchtungssystem auf LED-Basis mit verbesserter Farbwiedergabe ist die Dreifarbenmischung. Hierbei wird zur Erzeugung von weiß die Mischung der Grundfarben Rot-Grün-Blau (RGB) herangezogen. Dabei kann eine blaue LED zur teilweisen Konversion zweier Leuchtstoffe, die rot und grün
10 emittieren, herangezogen werden. Die Suche nach einem effizienten Grünleuchtstoff für ein RGB-System steht derzeit im Mittelpunkt, wie beispielsweise der Vorschlag aus US 6 255 670 zeigt. Alternativ wird eine UV-emittierende LED verwendet, die drei Leuchtstoffe, die jeweils ihre Emission im Roten, Grünen und Blauen haben, angeregt, siehe WO 97/48138. Beispiele sind Linienemitter wie YOB:Ce,Tb
15 (grün) und YOS:Eu (rot). Hierbei ist eine relativ kurzwellige Emission (UV-Bereich < 370 nm) erforderlich, um hohe Quantenausbeuten erreichen zu können. Dies bedingt den Einsatz von Saphir-Substraten für die UV-LED, die sehr teuer sind. Verwendet man andererseits eine UV-LED auf Basis der billigeren SiC-Substrate, so muss man sich mit einer Emission im Bereich 380 bis 420 nm zufriedengeben. Die
20 einzelnen Farben des Systems RGB können grundsätzlich durch die primäre Strahlung von LEDs oder durch Lumineszenzkonversions-LED erzeugt werden, wie WO 01/41215 illustriert.

Um die gesamte Lichtausbeute zu steigern, wurde auch ein kompliziertes System unter Einschluss einer vierten LED, die im Bereich 575 bis 605 emittiert, in der WO 00/19141 vorgeschlagen. Natürlich ist ein derartiges System wesentlich aufwendiger, teurer und komplizierter als ein RGB-System.

- 5 Ein etwas anderes Konzept zeigt die DE-OS 101 37 042, die ein planares Beleuchtungssystem mit spezieller Einkopplung des blauen Anteils vorstellt, um die üblichen Absorptionsprobleme mit blauen Leuchtstoffen zu vermeiden.

10 Eine interessante Klasse von Leuchtstoffen für derartige Beleuchtungssysteme sind die des Typs Oxinitridosilikat, wie sie an sich unter der Kurzformel MSiON bekannt sind; siehe beispielsweise „On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials“, J. van Krevel, TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4, Kap. 6. Sie sind mit Tb dotiert. Emission wird erreicht bei Anregung durch 365 nm oder 254 nm.

15 Ein neuer Leuchtstoff ist aus der noch unveröffentlichten EP-PA 02 021 117.8 (Docket 2002P15736) bekannt. Er besteht aus Eu- oder Eu,Mn-koaktiviertem Oxinitridosilikat der Formel $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Beleuchtungssystem auf LED-Basis mit verbesserter Farbwiedergabe gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, dessen Farbwiedergabe möglichst hoch ist. Eine weitere Aufgabe ist, ein durchstimmbares Beleuchtungssystem anzugeben.

- 20 Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

25 Für bestimmte Anwendungen ist der Einsatz von RGB-LEDs interessant, die aus drei Chips mit den Emissionsfarben RGB bestehen. Da alle drei Farben durch verschiedene LEDs realisiert sind, können alle drei Komponenten unabhängig voneinander angesteuert werden. Daher ist es mit dieser Art von Beleuchtungssystem möglich nahezu jeden gewünschten Farbtort über eine entsprechende Steuerelektronik gezielt einzustellen. Ein Nachteil dieser Lösung ist ein sehr niedriger Farbwiedergabeindex $R_a < 50$, der sich aufgrund der Schmalbandigkeit der drei Einzelemis-

sionen ergibt. Ein weiterer Nachteil ist, dass die eingesetzte Grün-LED aus technologischen Gründen deutlich weniger effizient ist als die anderen beiden Komponenten, Hinzu kommt, dass der Farbort stark vom Betriebsstrom und der Temperatur abhängt. Derzeitige Technologie (InGaN-LED für blau 430 bis 470 nm bzw. InGa-
5 AIP-LED für gelb > 540 nm insbesondere rot im Bereich 600 bis 700 nm) hat für die Primärstrahlung einer LED im grünen Spektralbereich keine überzeugende Lösung. Der Vorteil der mit Primärstrahlung realisierten RGB-Lösung ist allerdings, dass derartige Beleuchtungssysteme durchstimmbare sind.

10 Dagegen werden für Beleuchtungssysteme, bei denen eine hohe Anforderung an die Farbwiedergabe im Vordergrund steht, LEDs verwendet, bei denen ein Teil der primären LED-Emission in längerwelliges Licht, vor allem grün, konvertiert wird. Allerdings ist dieser Aufbau nicht durchstimmbare, weil die sekundäre Komponente nicht unabhängig von der primären Komponente ist.

Bisher gibt es keinen grün emittierenden Leuchtstoff hoher Effizienz, der gleichzeitig
15 unempfindlich gegen äußere Einflüsse ist.

Das erfindungsgemäße Beleuchtungssystem nutzt gleichzeitig das Farbmischprinzip aus blau, grün und rot (RGB-Mischung) und das Prinzips der Konversion einer primär von einer LED emittierten Strahlung in längerwelliges Licht durch einen diese Strahlung absorbierenden Leuchtstoff aus, wobei mindestens zwei LEDs verwendet
20 werden, von denen eine erste LED primär im Bereich 420 bis 470 nm (dominante Wellenlänge) emittiert und eine zweite LED im roten Bereich bei 600 bis 700 nm (dominante Wellenlänge) emittiert, wobei die grüne Komponente dadurch erzeugt wird, dass die Primärstrahlung der ersten LED zumindest teilweise von einem grün emittierenden Leuchtstoff konvertiert wird, wobei als grün emittierender Leuchtstoff
25 ein Leuchtstoff aus der Klasse der Oxinitridosilikate verwendet wird, mit einem Kation M und der grundsätzlichen Formel $M_{(1-c)}Si_2O_2N_2:D_c$, wobei M als Bestandteil Sr umfasst und wobei D mit zweiwertigem Europium dotiert ist, wobei $M = Sr$, oder $M = Sr_{(1-x-y)}Ba_yCa_x$ mit $x+y < 0,5$ verwendet wird, wobei das Oxinitridosilikat vollständig oder überwiegend aus der hochtemperaturstabilen Modifikation HT besteht

30 Es wird ein Leuchtstoff vorgeschlagen, der ein Oxinitridosilikat der Formel $MSi_2O_2N_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$) darstellt, das mit zweiwertigem Eu aktiviert ist, unter evtl. weiterer Zugabe von Mn als Koaktivator, wobei der Leuchtstoff überwiegend oder allein, also

mit mehr als 50 % des Leuchtstoffs, aus der HT-Phase besteht. Diese HT-Modifikation zeichnet sich dadurch aus, dass sie breitbandig anregbar aus, dass sie eine extrem hohe Stabilität gegen äußere Einflüsse besitzt, also bei 150°C keine messbare Degradation zeigt, dass sie eine extrem gute Farbortstabilität unter wechselnden Bedingungen zeigt (zwischen 20 und 100 °C wenig Drift nachweisbar). Weitere Pluspunkte sind seine geringe Absorption im Roten, was besonders bei Leuchtstoffmischungen vorteilhaft ist. dieser Leuchtstoff wird im folgenden oft Sr-Sion:Eu genannt.

Bei der Herstellung des neuartigen Leuchtstoffs kommt es vor allem auf eine hohe Temperatur an, der Synthesebereich liegt bei 1300 bis 1600 °C. ein anderer bestimmender Faktor ist die Reaktivität der Ausgangskomponenten. Diese sollte möglichst hoch sein.

Der aus EP-PA 02 021 117.8 bekannte Leuchtstoff $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ist im Falle der Sr-dominierten Ausführungsform mit $\text{M} = \text{Sr}$ oder $\text{M} = \text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Ba}_y\text{Ca}_x$ mit $x+y < 0,5$, im folgenden Sr-Sion genannt, schwer beherrschbar. Obwohl einzelne Versuche hervorragende Ergebnisse liefern, fehlt bislang eine Richtschnur, um zuverlässige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Hinzu kommt eine gewisse Neigung, bei hoher Temperaturbelastung die Effizienz zu verringern und den Farbort zu variieren.

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass sich die beiden Phasen in ihrer Eignung als Leuchtstoff grundlegend unterscheiden. Während die NT-Phase als Eu-dotierter Leuchtstoff praktisch nicht zu gebrauchen ist, und nur schwach orange-rot emittiert, zeigt die HT-Phase eine hervorragende Eignung als Leuchtstoff, der grün emittiert. Im Normalfall liegt eine Mischung vor, die breitbandig beide Emissionen erkennen lässt. Entscheidend ist daher, die HT-Phase möglichst rein, mit mindestens 50 % Anteil, bevorzugt mindestens 70 %, besonders bevorzugt mindestens 85% Anteil herzustellen.

Dafür ist ein Glühprozess erforderlich, der bei mindestens 1300 °C, aber nicht mehr als 1600 °C durchgeführt wird. Bevorzugt ist ein Temperaturbereich von etwa 1450 bis 1580 °C, da bei geringerer Temperatur zunehmend NT-Phase entsteht und bei höherer Temperatur der Leuchtstoff zunehmend schlechter verarbeitbar ist, und ab etwa 1600 °C als hart gesinterte Keramik oder Schmelze vorliegt. Der optimale

Temperaturbereich hängt von der genauen Zusammensetzung und den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien ab.

Besonders wichtig für das Herstellen eines effizienten Leuchtstoffs des Typs Sr-Sion ist ein Ansatz der Ausgangsprodukte, der im wesentlichen stöchiometrisch ist unter Verwendung der Grundkomponenten SiO_2 , SrCO_3 sowie Si_3N_4 . Sr steht hier stellvertretend für M. Die Abweichung sollte insbesondere 10 %, bevorzugt 5 %, des idealen stöchiometrischen Ansatzes nicht überschreiten, wobei dabei auch die etwaige Zugabe eines Schmelzmittels, wie es oft üblich ist, eingeschlossen ist. Besonders bevorzugt ist eine maximale Abweichung von 1 %. Hinzu kommt ein Europium-Beitrag für die Dotierung, der beispielsweise als Oxid Eu_2O_3 realisiert wird. Diese Erkenntnis steht im Gegensatz zu der bisherigen Vorgehensweise, die Grundkomponente SiO_2 deutlich unterstöchiometrisch zuzugeben. Besonders überraschend ist diese Erkenntnis auch deswegen, weil andere als Leuchtstoff empfohlene Sione wie Ba-Sion gemäß der Lehre von EP-PA 02 021 117.8 gerade im SiO_2 -Unterschuss hergestellt werden sollen.

Ein entsprechender Ansatz für das Sr-Sion $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ verwendet daher 11 bis 13 Gew.-% SiO_2 , 27 bis 29 Gew.-% Si_3N_4 , Rest SrCO_3 . Ba- und Ca- Anteile an M werden entsprechend als Carbonat zugesetzt. Europium wird entsprechend der gewünschten Dotierung, beispielsweise als Oxid oder Fluorid, als Ersatz für SrCO_3 zugesetzt. Der Ansatz $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ meint dabei auch etwaige Abweichungen von der exakten Stöchiometrie, soweit sie hinsichtlich der Ladungserhaltung ausgeglichen sind.

Als besonders günstig hat sich erwiesen, dass die Ausgangskomponenten des Wirtsgitters, insbesondere Si_3N_4 , möglichst hohe Reinheit besitzen. Besonders bevorzugt ist daher Si_3N_4 , das aus der flüssigen Phase, ausgehend beispielsweise von Siliziumtetrachlorid, synthetisiert ist. Als kritisch hat sich insbesondere die Verunreinigung mit Wolfram, Kobalt, Aluminium und Calcium erwiesen. Hier sollte die Verunreinigung jeweils kleiner 100 ppm, insbesondere kleiner 50 ppm, sein. des weiteren ist eine möglichst hohe Reaktivität vorteilhaft, sie lässt sich durch die reaktive Oberfläche (BET) quantifizieren. Diese sollte mindestens $6 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen, vorteilhaft mindestens $8 \text{ m}^2/\text{g}$.

- Bei Abweichung von der oben angegebenen Verfahrensführung in bezug auf Stöchiometrie und Temperatur entstehen als unerwünschte Fremdphasen in zunehmendem Maße Nitridosilikate $MxSi_yN_z$ wie etwa $M_2Si_5N_8$, wenn die SiO_2 -Zugabe zu niedrig angesetzt wird, so dass ein Stickstoffüberschuss entsteht. Obwohl diese Verbindung an sich ein bemerkenswerter Leuchtstoff ist, ist sie in Zusammenhang mit der Synthese des Sr-Sions genauso wie andere Nitridosilikate äußerst störend, weil diese Fremdphasen die grüne Strahlung des Sr-Sions absorbieren und evtl. in die bekannte rote Strahlung der Nitridosilikate umwandeln. Umgekehrt entstehen bei zu hoher SiO_2 -Zugabe Sr-Silikate wie beispielsweise Sr_2SiO_4 weil ein Sauerstoffüberschuss entsteht. Beide Fremdphasen absorbieren die nutzbare grüne Emission oder führen zumindest zu Gitterdefekten wie Leerstellen, die die Effizienz des Leuchtstoffs stark beeinträchtigen. Als Anhaltspunkt dient die Richtschnur, dass der Anteil der Fremdphasen unter 15 %, bevorzugt sogar unter 5 %, liegen soll. Dies korrespondiert im XRD-Spektrum des synthetisierten Leuchtstoffs mit der Forderung, dass beim XRD-Ablenkwinkel 2θ im Bereich 25 bis 32° die Intensität aller Fremdphasenpeaks kleiner als $1/3$, bevorzugt kleiner als $1/4$, besonders bevorzugt kleiner als $1/5$, der Intensität des die HT-Modifikation kennzeichnenden Hauptpeaks bei etwa $31,8^\circ$ sein soll. Dies gilt vor allem für die Fremdphasen vom Typ $Sr_xSi_yN_z$, insbesondere $Sr_2Si_5N_8$.
- Im Falle einer optimierten Verfahrensführung lässt sich zuverlässig eine Quanteneffizienz von 80 bis deutlich über 90 % erzielen. Dagegen wird bei unspezifischer Verfahrensführung die Effizienz typisch im Bereich von höchstens 50 bis 60 % Quanteneffizienz liegen.
- Erfindungsgemäß lässt sich somit ein Leuchtstoff herstellen, der ein Oxinitridosilikat der Formel $MSi_2O_2N_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$) darstellt, das mit zweiwertigem Eu aktiviert ist, unter evtl. weiterer Zugabe von Mn als Koaktivator, wobei der Leuchtstoff überwiegend oder allein, also mit mehr als 50 % des Leuchtstoffs, aus der HT-Phase besteht. Diese HT-Modifikation zeichnet sich dadurch aus, dass er breitbandig anregbar aus, nämlich in einem weiten Bereich von 250 bis 480 nm, dass er eine extrem hohe Stabilität gegen äußere Einflüsse besitzt, also bei $150^\circ C$ an Luft keine messbare Degradation zeigt, dass er eine extrem gute Farbortstabilität unter wechselnden Bedingungen zeigt. Weitere Pluspunkte sind seine geringe Absorption im Roten, was besonders bei Leuchtstoffmischungen vorteilhaft ist. Dieser Leuchtstoff

wird im folgenden oft Sr-Sion:Eu genannt. Ein Überwiegen der HT-Modifikation ist u.a. daran erkennbar, dass der kennzeichnende Peak der NT-Modifikation im XRD-Spektrum bei etwa $28,2^\circ$ eine Intensität von weniger als 1:1, bevorzugt weniger als 1:2, im Vergleich zum Peak mit höchster Intensität aus der Dreiergruppe der Reflexe der HT-Modifikation, die im XRD-Spektrum bei 25 bis 27° liegen, aufweist. Die hier aufgeführten XRD-Spektren beziehen sich jeweils auf eine Anregung durch die bekannte Cu-K α Linie.

Bei gleicher Aktivatorkonzentration zeigt dieser Leuchtstoff ein anderes Emissionsverhalten als die NT-Variante gleicher Stöchiometrie. Die Halbwertsbreite der HT-Variante ist im Falle der optimierten HT-Variante wesentlich geringer als bei der Fremdphasen- und defekthaltigen bzw. hochfremdphasenhaltigen Mischung und liegt im Bereich 70 bis 80 nm, während die Fremdphasen bzw. defekthaltige Probe bei etwa 110 bis 120 nm liegt. Die dominante Wellenlänge ist bei der HT-Modifikation generell kürzer, typisch 10 bis 20 nm, als bei der deutlich Fremdphasenhaltigen-Variante. Hinzu kommt, dass die Effizienz hochreiner HT Modifikation typisch um mindestens 20 % höher, teilweise deutlich noch höher, als bei der NT-dominierten oder hoch fremdphasenhaltigen Mischung liegt.

Ein kennzeichnendes Merkmal eines ausreichend geringen Anteils der NT-Modifikation und Fremdphasen ist eine Halbwertsbreite (FWHM) der Emission von weniger als 90 nm. Denn je geringer der Anteil an Fremdphasen, desto geringer ist der Anteil der spezifischen –orange-roten Emission der Fremdphasenreichen-Modifikation. Insbesondere der Nitridosilikat-Fremdphasen Sr-Si-N-Eu insbesondere Sr₂Si₅N₈:Eu.

Hilfreich sind neben der verringerten Halbwertsbreite die oben angegebenen typischen Reflexe im XRD-Spektrum, die die andere Kristallstruktur verdeutlichen.

Der vorherrschende Peak im XRD-Spektrum der HT-Modifikation ist der Peak bei etwa $31,7^\circ$. weitere prominente Peaks sind die drei Peaks etwa gleicher Intensität zwischen 25 und 27° ($25,3$ und $26,0$ und $26,3^\circ$), wobei der Peak mit kleinster Ablenkung der intensivste ist. ein weiterer intensiver Peak ist $12,6^\circ$.

Dieser Leuchtstoff ist vor allem grün emittierend mit einer Dominanzwellenlänge im Bereich 555 bis 565 nm.

Auch eine geringfügige Beimengung von AlO statt SiN ist möglich (bis maximal 30 % des SiN-Anteils).

5 Beide Phasen des Sr-Sion:Eu können analog zu den zwei strukturell unterschiedlichen Wirtsgittermodifikationen kristallisieren und jeweils über die Ansatzstöchiometrie $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ hergestellt werden. Geringe Abweichungen von dieser Stöchiometrie sind möglich. Die mit Eu dotierten Wirtsgitter lumineszieren überraschenderweise beide bei Anregung im Blauen oder UV, allerdings jenach Wirtsgittermodifikation mit anderer Emissionsfarbe. Die NT-Modifikation zeigt eine orange-
10 farbene Emission, die HT-Modifikation eine grüne Emission bei etwa $\lambda_{\text{dom}} = 560$ nm mit prinzipiell deutlich höherer Effizienz. Je nach Dotiergehalt und Dotiermaterial (Eu oder Eu, Mn) sowie den relativen Anteilen der HT- und NT-Modifikation lässt sich eine gewünschte Eigenschaft des Leuchtstoffs genau einstellen.

Ein Vorzug der HT-Phase ist die über einen sehr weiten Spektralbereich gleichmäßig gute Anregbarkeit bei nur wenig variierender Quanteneffizienz.

15 Außerdem hängt die Lumineszenz der HT-Modifikation in einem weiten Temperaturbereich nur schwach von der Temperatur ab. Damit ist erstmals ein grün emittierender Leuchtstoff für LED-Anwendungen gefunden, der ohne besondere Maßnahmen zur Stabilisierung auskommt. Dies zeichnet ihn besonders gegen den bisher als aussichtsreichsten Kandidaten für diese Aufgabe, nämlich Thiogallat-
20 Leuchtstoffen oder Chlorosilikaten, aus.

Die Mischverbindungen mit $M = (\text{Sr}, \text{Ba})$, bev Ba-Anteil bis 10 %, stellen ebenfalls effiziente Leuchtstoffe mit einem weiten Bereich der Emissionsmaxima dar. Diese liegen meist kurzwelliger als reines Sr-Sion, bevorzugt zwischen 520 und 565 nm. Der erreichbare Farbraum lässt sich außerdem durch geringe Beigaben (bevorzugt
25 bis 30 mol-%) an Ca und/oder Zink erweitern; dadurch werden die Emissionsmaxima eher in den langwelligeren Bereich, verglichen mit reinem Sr-Sion, verschoben, sowie durch partiellen Ersatz (bis 25 mol-%) von Si durch Ge und/oder Sn.

Eine weitere Ausführungsform ist die Teilsubstitution von M, insbesondere Sr, durch drei- oder einwertige Ionen wie La^{3+} oder Li^+ . Bevorzugt ist ein Anteil dieser Ionen
30 von maximal 20 mol-% des M.

Insbesondere entfaltet dieser Leuchtstoff Vorteile bei der Verwendung in einem Beleuchtungssystem, wobei er als grüner Leuchtstoff bisherige ineffiziente Lösungen für die grüne Komponenten ersetzt. Die Anregung des Leuchtstoffs erfolgt dabei entweder durch eine blaue LED mit hocheffizienter Primärstrahlung, oder auch
5 durch eine UV-LED. Da die grüne Emission relativ breitbandig ist, verglichen mit anderen technologischen Lösungen wie Thiogallaten oder Chlorosilikaten, stellt sich ein deutlich gesteigener Farbwiedergabeindex ein.

Dieser Leuchtstoff eignet sich besonders gut für die Anwendungen bei vollfarbtauglichen Lumineszenzkonversions-LEDs sowie Lumineszenzkonversions-LEDs mit
10 beliebig einstellbaren Farben auf Basis einer UV-Blau primär emittierenden LED. Die Konversion durch den erfindungsgemäßen Leuchtstoff liefert blau/grün bis gelbliche Farben.

Die Mischverbindungen mit $M = (\text{Sr}, \text{Ba})$ stellen effiziente Leuchtstoffe mit einem weiten Bereich der Emissionsmaxima dar. Diese liegen zwischen 520 und 570 nm.
15 der erreichbare Farbraum lässt sich außerdem durch geringe Beigaben (bevorzugt bis 30 mol-%) an Ca und/oder Zink erweitern, sowie durch partiellen Ersatz (bis 25 mol-%) von Si durch Ge und/oder Sn.

Eine weitere Ausführungsform ist die Teilsubstitution von M, insbesondere Sr, durch drei- oder einwertige Ionen wie La^{3+} oder Li^{+} . Bevorzugt ist ein Anteil von maximal
20 20 mol-% des M.

Bevorzugt lässt sich der erfindungsgemäße Leuchtstoff für Lumineszenzkonversions-LED zur Erzeugung von weißem Licht einsetzen, sei es mit blauer Primärstrahlung, aber auch mit UV-Primärstrahlung, wobei mittels blau und gelb emittierender Leuchtstoffe weißes Licht erzeugt wird. Kandidaten für die blaue Komponente sind
25 an sich bekannt, beispielsweise eignen sich $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (bekannt als BAM) oder $\text{Ba}_5\text{SiO}_4(\text{Cl}, \text{Br})_6:\text{Eu}^{2+}$ oder $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ oder auch $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ (bekannt als SCAP). Als gelbe Komponente eignet sich der erfindungsgemäße Leuchtstoff.

Zur Farbverbesserung dieses Systems lässt sich zusätzlich ein Rotleuchtstoff einsetzen. Er wird zusammen mit einer blau emittierenden Basis-LED verwendet, be-
30

sonders geeignet sind $(Y,La,Gd,Lu)_2O_2S:Eu^{3+}$, $SrS:Eu^{2+}$ oder auch $(Ca,Sr)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$, insbesondere mit hohem Ca-Anteil.

5 Auf diese Weise lassen sich in weiten Bereichen bei warmweißen Lichtfarben (Emissionsfarbe ist mE nicht der terminus technicus oder?) entsprechend einer Farbtemperatur von 2200 bis 3000 K (??) Werte des Farbwiedergabeindex Ra von 85 bis 95 erzielen, ohne dabei die Dimmbarkeit des Beleuchtungssystems einzubüßen.

10 Die gefundene Lösung ist also nunmehr beiden Teilaspektlösungen überlegen, da sie eine höhere Effizienz als das bisherige effizienzoptimierte System, und eine schlagartig bessere Lösung des dimmbaren Systems ermöglicht. Damit wird ein Durchbruch für diese Technologie erzielt.

15 Besonders bevorzugt ist ein Beleuchtungssystem in RGB-Technik, das nur nitridbasierte Leuchtstoffe verwendet, indem eine hocheffiziente blaue LED mit dominanter Wellenlänge von 440 bis 465 nm, bevorzugt mit 460 nm Peakwellenlänge, zusammen mit Lumineszenzkonversions-LEDs verwendet. Eine erste Lumineszenzkonversions-LED verwendet eine blaue LED, bevorzugt mit 460 nm Peakwellenlänge, als primäre Lichtquelle, unter Konversion mittels des oben beschriebenen Sr-Sions als grüner Sekundär-Lichtquelle. Eine zweite Lumineszenzkonversions-LED verwendet eine blaue LED, bevorzugt mit 460 nm Peakwellenlänge, als primäre Lichtquelle, unter Konversion mittels eines Nitridosilikats vom Typ $(Ca,Sr)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$, als roter Sekundär-Lichtquelle. Überraschenderweise ergänzen sich diese drei
20 Komponenten nahezu ideal in ihrem Spektrum, so dass die hohe Farbwiedergabe bei hoher Effizienz möglich wird.

25 Die technische Realisierung des erfindungsgemäßen Beleuchtungssystems kann auf mehrere Arten erfolgen. insbesondere sind sog. Multichip-LEDs von Interesse, hier befinden sich die verschiedenen Chips (also immer drei?) in einem Gehäuse. Die einzelnen Chips sind dabei immer lokal mit dem jeweiligen Leuchtstoff versehen. Die einzelnen Chips können sich zu diesem Zweck in verschiedenen Kavitäten oder zusammen in einer einzigen Kavität befinden. Dabei werden die Chips normalerweise bereits in einem Vorprozess mit dem Leuchtstoff versehen. Bei der Lösung
30 mit einer einzigen Kavität oder einer Lösung, bei der der Leuchtstoff physikalisch getrennt vom Chip angeordnet ist, kann das Auftragen des Leuchtstoffs auch erst nach dem Einbau der Chips in das Gehäuse des Beleuchtungssystems erfolgen.

Die beschriebenen Leuchtstoffe sind insbesondere für Techniken der chipnahen Konversion geeignet, wie sie an sich in der Literatur bekannt sind, siehe beispielsweise DE 102 03 795.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Beleuchtungssystem mit LEDs wie oben beschrieben, wobei das Beleuchtungssystem weiterhin elektronische Komponenten enthält. Diese vermitteln beispielsweise die Dimmbarkeit. Eine weitere Aufgabe der Elektronik ist die Ansteuerung einzelner LEDs oder auch Gruppen von LEDs. Diese Funktionen können durch vorbekannte elektronische Elemente realisiert sein.

Figuren

Im folgenden soll die Erfindung anhand zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- Figur 1 ein Emissionsspektrum eines Oxinitridosilikats;
- Figur 2 das Reflektionsspektrum dieses oxinitridosilikats;
- Figur 3 ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle für weißes Licht dient, auch in Vergrößerung (Fig. 3a)
- Figur 4 ein Emissionsspektrum des Halbleiterbauelements aus Figur 3;
- Figur 5 ein zweites Ausführungsbeispiel eines Halbleiterbauelements.

Beschreibung der Zeichnungen

Ein konkretes Beispiel für den hocheffizienten grün emittierenden Leuchtstoff ist in Figur 1 gezeigt. Es handelt sich um die Emission des Leuchtstoffs $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:(10\% \text{Eu}^{2+})$ in HT-Modifikation, bei dem der Eu-Anteil 10 mol-% der von Sr besetzten Gitterplätze ausmacht. Das Emissionsmaximum liegt bei 545 nm, die mittlere dominante Wellenlänge bei 564 nm (λ_{dom}). Der Farbort ist $x=0,393$; $y=0,577$. Die Anregung erfolgte bei 460 nm. die FWHM ist 84 nm.

Figur 2 zeigt das diffuse Reflexionsspektrum dieses Leuchtstoffs. Es zeigt ein ausgeprägtes Minimum im Bereich unter 430 nm, das somit die gute Anregbarkeit in diesem Bereich demonstriert.

Der Aufbau einer Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 3 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement 6 vom Typ LED mit einem ersten Chip 1 des Typs InGa_N mit einer Peakemissionswellenlänge von beispielsweise 460 nm, sowie einem zweiten Chip 2 vom Typ InGaAlP mit einer Peakemissionswellenlänge von beispielsweise 620 nm und schließlich einem Halbleiterbauelement vom Typ Lumineszenzkonversions-LED mit einem dritten Chip 3 des Typs InGa_N mit einer primären Peakemissionswellenlänge von beispielsweise 460 nm. das Halbleiterbauelement 6 ist mit anderen ähnlichen Elementen in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 eingebettet. Der Leuchtstoff ist das als Ausführungsbeispiel vorgestellte Oxinitridosilikat $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}(10\%)$, der die primäre Strahlung des Chips 3 vollständig konvertiert und in grüne Strahlung der Peakemission 547 nm, bzw. $\lambda_{\text{dom}} = 563$ nm umwandelt. Diese Lösung hat den großen Vorteil, in einem weiten Bereich von Farbtemperaturen durch Änderung der relativen Intensitäten der drei LEDs per elektronischer Steuerung 7 durchstimmbare zu sein. Ein Vergleich, siehe Tab. 1, mit der bisher zur Verfügung stehenden Lösung mit drei primär emittierenden LEDs (RGB, wobei grün durch eine InGa_N-LED mit $\lambda_{\text{dom}} = 526$ nm realisiert wurde) zeigt eindrucksvoll die Überlegenheit der neuen Lösung. Fig. 3a zeigt eine LED in Vergrößerung.

Figur 4 zeigt die Emission eines derartigen Beleuchtungssystems als spektrale Verteilung (Intensität in willkürlichen Einheiten) über die Wellenlänge (in nm). die gestrichelte Linie zeigt die alte Lösung (drei primär emittierende LEDs) verglichen zur neuen Lösung (zwei primär emittierende LEDs und eine Lumineszenzkonversions-LED für grün) für eine Farbtemperatur von 4000 K.

Der besondere Vorteil der Verwendung einer langwelligen primären Lichtquelle (450 bis 465 nm) für die grüne Lumineszenzkonversions-LED ist, dass hier Probleme mit Alterung und Degradation von Gehäuse und Harz bzw. Leuchtstoff vermieden werden, so dass eine lange Lebensdauer erzielt wird.

In einem anderen Ausführungsbeispiel wird als primäre Lichtquelle eine UV-LED (etwa 380 nm) für die grüne Lumineszenzkonversions-LED verwendet, wobei hier Probleme mit Alterung und Degradation von Gehäuse und Harz bzw. Leuchtstoff durch zusätzliche an sich bekannte Maßnahmen möglichst weitgehend vermieden werden müssen wie sorgfältige Wahl des Gehäusematerials, Zugabe UV-resistenter

Harzkomponenten. Der große Vorteil dieser Lösung ist die sehr hohe Effizienz von typisch 30 lm/W, die damit erzielbar ist.

- Tab. 1 Vergleich des Farbwiedergabeindex Ra sowie des roten Index R9 zwischen weiß emittierenden Halbleiterbauelementen auf Basis der reinen LED-Lösung (alt) und der Lösung mit grüner Lumineszenzkonversions-LED (neu)

| Farbtemperatur (K) | Ra (alt) | R9 (alt) | Ra (neu) | R9 (neu) |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|
| 2700 | 38 | -23 | 91 | 92 |
| 3000 | 38 | -37 | 91 | 93 |
| 4000 | 43 | -71 | 94 | 89 |
| 5000 | 36 | -87 | 91 | 78 |
| 6430 | 51 | -99 | 86 | 57 |

- In einem weiteren Ausführungsbeispiel, Figur 5, wird als weiß emittierendes Halbleiterbauelement eine Lösung mit zwei LEDs verwendet. Der prinzipielle Aufbau ist ähnlich wie in WO 01/41215 beschrieben. Eine erste Lumineszenzkonversions-LED stellt die blaue und grüne Komponente bereit. Ein Chip 1 des Typs InGaN mit einer primären Peakemissionswellenlänge von beispielsweise 460 nm ist in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet. Gleichzeitig ist in der Kavität noch eine zweite LED 2 des Typs InGaAlP untergebracht, die rot emittiert, ähnlich der ersten Ausführungsform.
- Die Chips besitzen getrennt steuerbare separate Anschlüsse 3. Jeweils einer der Anschlüsse 3 ist über einen Bonddraht 4 mit dem Chip 1, 2 verbunden. Die Ausnehmung hat eine schräge Wand 7, die als Reflektor für die Primärstrahlung der Chips 1, 2 dient. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile (80 bis 90 Gew.-%) typisch ein Silikongießharz (oder auch Epoxidgießharz) und Leuchtstoffpigmente 6 (weniger als 15 Gew.-%) enthält. Weitere geringe Anteile entfallen u.a. auf Methylether und Aerosil. Der Leuchtstoff ist das als erstes Ausführungsbeispiel vorgestellte Oxinitridosilikat $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}(10\%)$ in ge-

ringerer Konzentration, der die primäre Strahlung der LED nur teilweise konvertiert und in grüne Strahlung der Peakemission 540 nm, bzw. $\lambda_{\text{dom}} = 560$ nm umwandelt.

- 5 Diese enge Bauform mit gemeinsamer Kavität ist möglich, weil die rote LED 2 mit primärer Emission bei 645 nm vom grünen Leuchtstoff nicht absorbiert bzw. konvertiert wird. Damit zeigt sich die Bedeutung einer engen Halbwertsbreite (FWHM unter 90 nm, bevorzugt unter 80 nm) exemplarisch. Der Nachteil dieser erstmalig vorgestellten extrem kompakten Lösung ist im Vergleich zur Drei-LED-Lösung lediglich die fehlende Durchstimmbarkeit.

Ansprüche

1. Hocheffizientes Beleuchtungssystem auf LED-Basis mit verbesserter Farbwiedergabe, unter gleichzeitiger Ausnutzung des Farbmischprinzips aus blau, grün und rot (RGB-Mischung) und des Prinzips der Konversion einer primär von einer LED emittierten Strahlung in längerwelliges Licht durch einen diese Strahlung absorbierenden Leuchtstoff, wobei mindestens zwei LEDs verwendet werden, von denen eine erste LED primär im Bereich 420 bis 470 nm (dominante Wellenlänge) emittiert und eine zweite LED im roten Bereich bei 600 bis 700 nm (dominante Wellenlänge) emittiert, dadurch gekennzeichnet, dass die grüne Komponente dadurch erzeugt wird, dass die Primärstrahlung der ersten LED zumindest teilweise von einem grün emittierenden Leuchtstoff konvertiert wird, wobei als grün emittierender Leuchtstoff ein Leuchtstoff aus der Klasse der Oxinitridosilikate verwendet wird, mit einem Kation M und der grundsätzlichen Formel $M_{(1-c)}Si_2O_2N_2:D_c$, wobei M als Bestandteil Sr umfasst und wobei D mit zweiwertigem Europium dotiert ist, wobei $M = Sr$, oder $M = Sr_{(1-x-y)}Ba_yCa_x$ mit $x+y < 0,5$ verwendet wird, wobei das Oxinitridosilikat vollständig oder überwiegend aus der hochtemperaturstabilen Modifikation HT besteht.
2. Beleuchtungssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das System Gruppen gleichartiger LEDs enthält.
3. Beleuchtungssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass drei LEDs verwendet werden, wobei die Primärstrahlung der ersten LED vollständig in grüne Sekundäremission umgewandelt wird, wobei eine dritte LED blaues Licht ungehindert emittiert, insbesondere im Wellenlängenbereich 430 bis 470 nm.
4. Beleuchtungssystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das System eine Steuerelektronik enthält, die Dimmbarkeit vermittelt.
5. Beleuchtungssystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das System eine Steuerelektronik enthält, die die Helligkeit der einzelnen LEDs oder Gruppen von LEDs einzeln regelt, so dass ein durchstimmbares Beleuchtungssystem entsteht für einen Bereich an Farbtemperaturen, der mindestens 1000 K überdeckt innerhalb eines Bandes von 2500 bis 5000 K, mit einem Ra von mindestens 85, ins-

besondere mindestens 90, für jede gewählte Farbtemperatur innerhalb des gewählten Bereichs.

- 5 6. Beleuchtungssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwei LEDs verwendet werden, wobei die Primärstrahlung der ersten LED nur teilweise in grüne Sekundäremission umgewandelt wird, wobei der grüne und blaue Beitrag gleichzeitig von der ersten LED emittiert wird.
7. Beleuchtungssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die grüne Sekundäremission (dominante Peakwellenlänge) im Bereich 550 bis 570 nm liegt.
- 10 8. Beleuchtungssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beim Oxinitridosilikat der Anteil des Eu zwischen 0,1 und 20 mol-% von M ausmacht.
9. Beleuchtungssystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von M, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Ba u/o Ca u/o Zn ersetzt ist.
10. Beleuchtungssystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von M, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Li u/o La ersetzt ist.
- 15 11. Beleuchtungssystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von SiN, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch AlO ersetzt ist.
12. Beleuchtungssystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von Eu, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Mn ersetzt ist.
- 20 13. Beleuchtungssystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dessen XRD-Spektrum folgende Linien auftauchen:
-
14. Beleuchtungssystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dessen XRD-Spektrum folgende Verhältnisse zwischen Linien vorliegen :
-
- 25 15. Beleuchtungssystem nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass als primäre Strahlungsquelle für den Bereich 420 bis 470 nm eine Leuchtdiode auf Basis von InGaN verwendet wird, die insbesondere ihre Peakwellenlänge im Bereich 440 bis 465 hat.

16. Beleuchtungssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Farbmischung über das RGB-Prinzip ein weiß emittierendes Beleuchtungssystem mit einer Farbtemperatur von 2500 bis 5000 K, insbesondere 3500 bis 5000 K, realisiert wird.

5 17. Beleuchtungssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere lichtemittierende Komponenten, insbesondere eine Lumineszenzkonversions-LED die blaue und grüne Anteile der Emission gleichzeitig vermittelt, und eine LED, die rote Anteile der Emission vermittelt, in einer Kavität angeordnet sind.

18. Beleuchtungssystem nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbwertsbreite des Oxinitridosilikats kleiner 90 nm, bevorzugt kleiner 80 nm ist.

19. Beleuchtungssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das System eine Elektronik zur Ansteuerung einzelner LEDs oder auch Gruppen von LEDs enthält.

Zusammenfassung

Hoeheffizientes Beleuchtungssystem auf LED-Basis mit verbesserter Farbwiedergabe

Das Beleuchtungssystem nutzt gleichzeitig das Farbmischprinzip aus blau, grün und rot (RGB-Mischung) und das Prinzip der Konversion einer primär von einer LED emittierten Strahlung in längerwelliges Licht durch einen diese Strahlung absorbierenden Leuchtstoff aus, wobei mindestens zwei LEDs verwendet werden, von denen eine erste LED primär im Bereich 420 bis 470 nm (dominante Wellenlänge) emittiert und eine zweite LED im roten Bereich bei 600 bis 700 nm (dominante Wellenlänge) emittiert, wobei die grüne Komponente dadurch erzeugt wird, dass die Primärstrahlung der ersten LED zumindest teilweise von einem grün emittierenden Leuchtstoff konvertiert wird, wobei als grün emittierender Leuchtstoff ein Leuchtstoff aus der Klasse der Oxinitridosilikate verwendet wird, mit einem Kation M und der grundsätzlichen Formel $M_{(1-c)}Si_2O_2N_2:D_c$, wobei M als Bestandteil Sr umfasst und wobei D mit zweiwertigem Europium dotiert ist, wobei M = Sr, oder $M = Sr_{(1-x-y)}Ba_yCa_x$ mit $x+y < 0,5$ verwendet wird, wobei das Oxinitridosilikat vollständig oder überwiegend aus der hochtemperaturstabilen Modifikation HT besteht.

Fig. 1

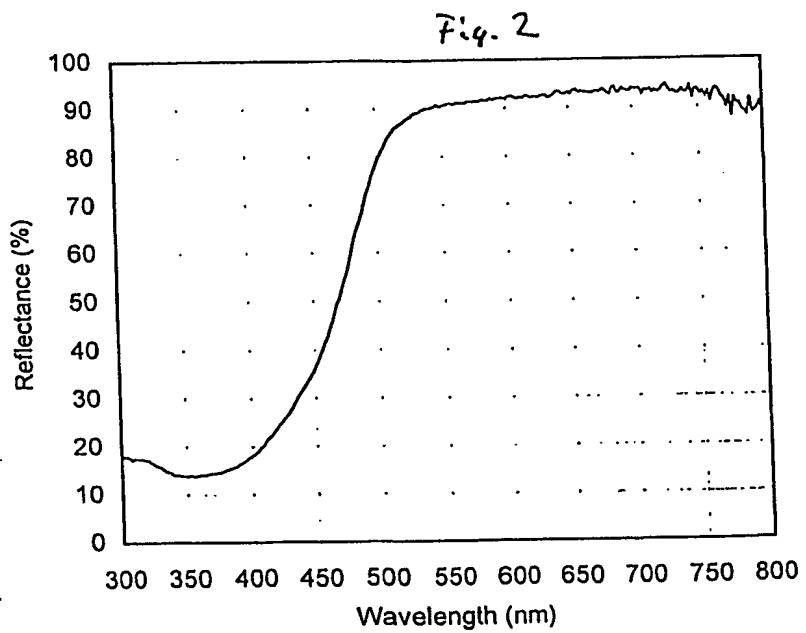
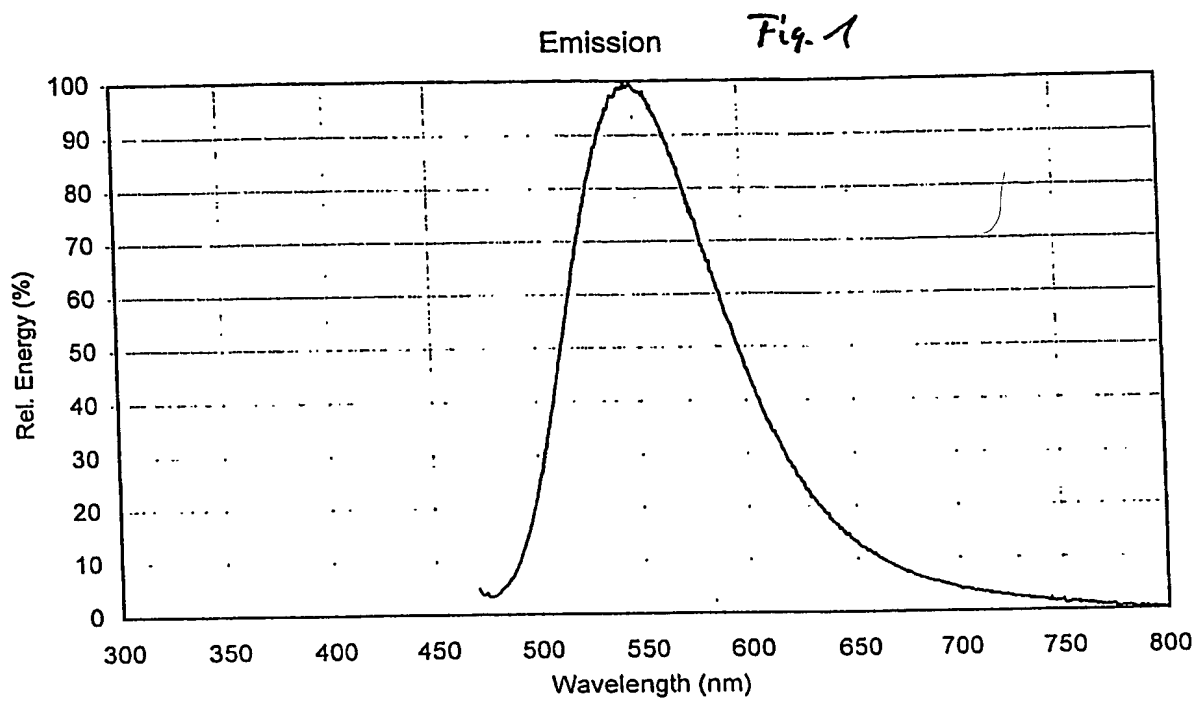




Fig. 3a

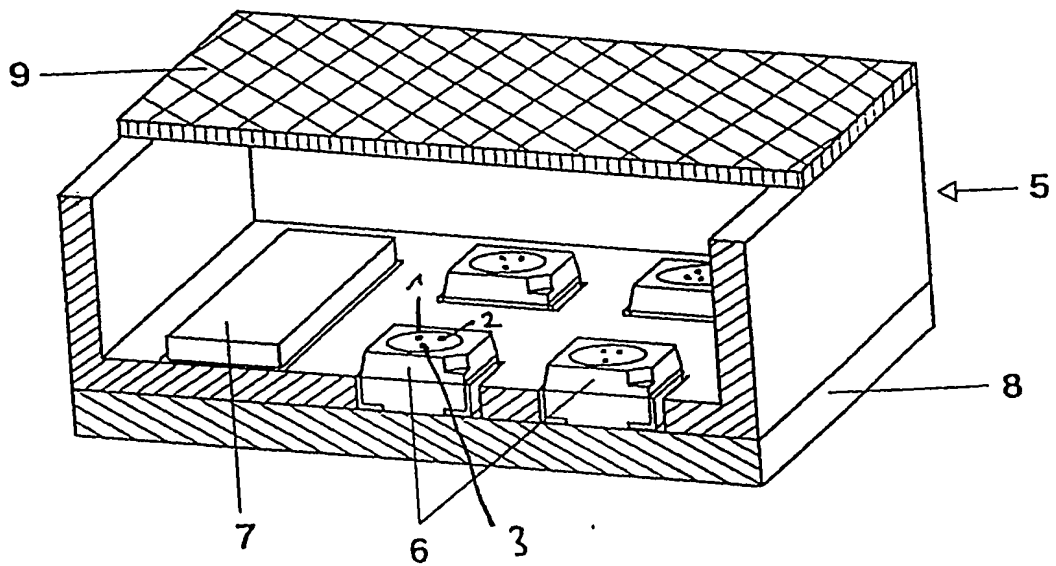


FIG. 3

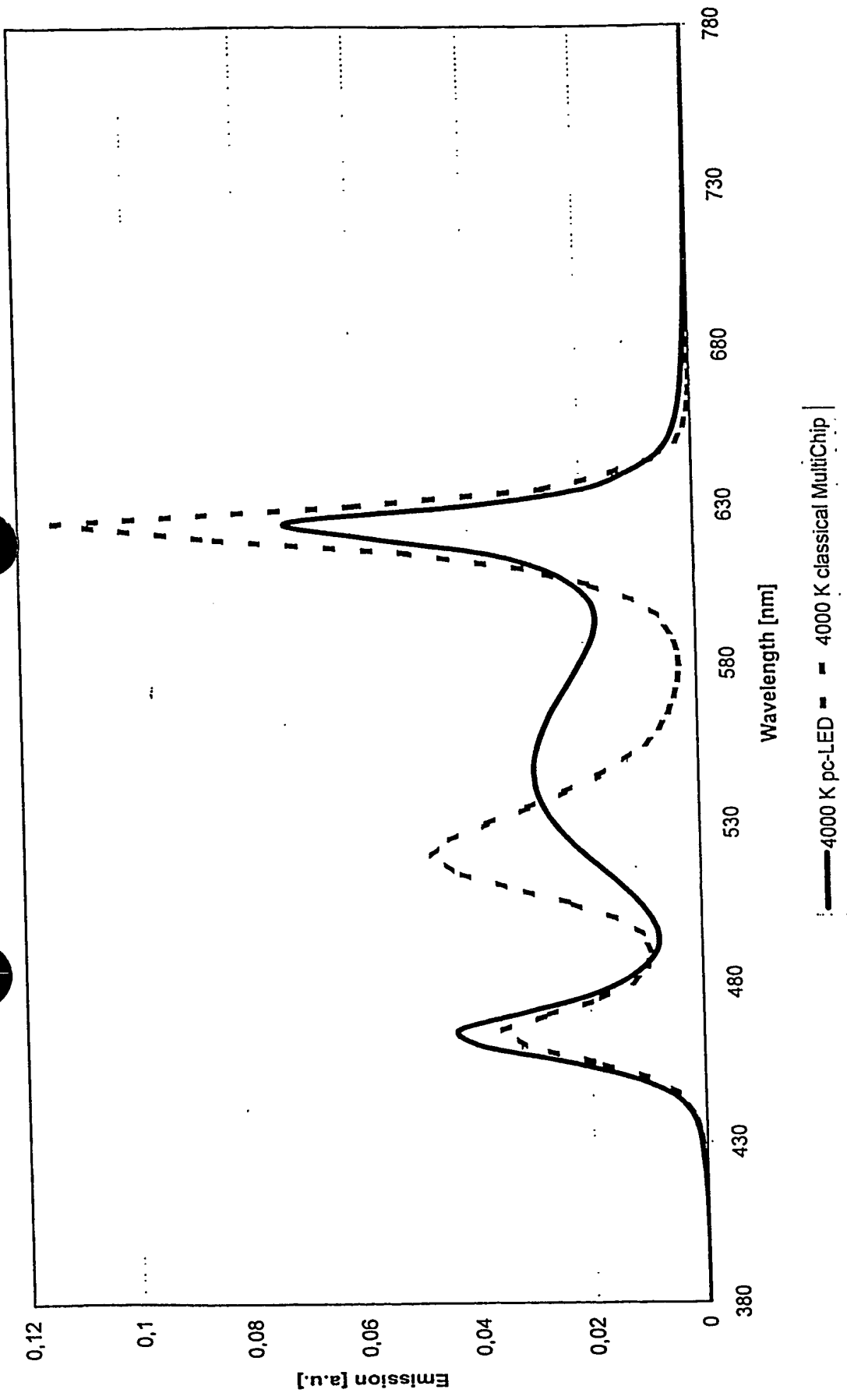


Fig. 4

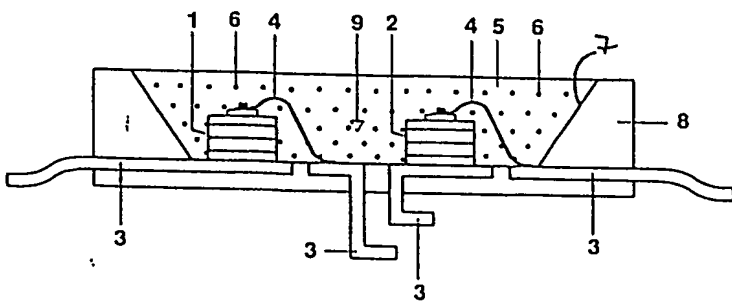


FIG. 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.